

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-76391

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>  
C 08 L 83/08  
83/05

識別記号  
LRN

庁内整理番号  
8319-4 J

⑭ 公告 平成4年(1992)12月3日

発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 硬化性シリコン組成物

⑯ 特 願 昭62-230750

⑰ 公 開 平1-74268

⑱ 出 願 昭62(1987)9月14日

⑲ 平1(1989)3月20日

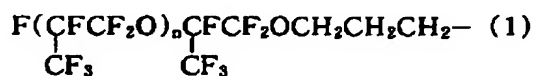
⑳ 発 明 者 木 下 博 文 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
シリコン電子材料技術研究所内  
㉑ 発 明 者 山 口 浩 一 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
シリコン電子材料技術研究所内  
㉒ 発 明 者 鷹 合 俊 雄 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社  
シリコン電子材料技術研究所内  
㉓ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号  
㉔ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志  
審 査 官 保 倉 行 雄

1

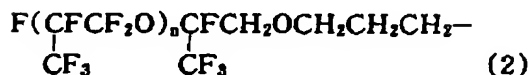
2

㉕ 特許請求の範囲

1 (a) 1分子中にけい素に結合したアルケニル基を少なくとも2個有し、かつ、1分子中に次式(1)~(4)



(ここで、n = 1~5の整数)



(ここで、n = 1~5の整数)



(ここで、m = 3~10の整数)



\* (ここで、m = 3~10の整数)

より選ばれたけい素に結合した含フッ素置換基を少なくとも1個含有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、

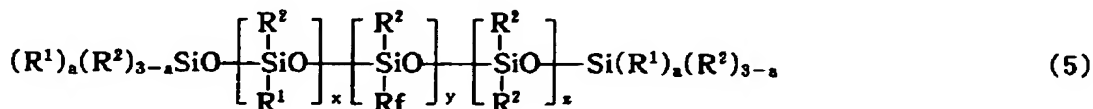
5 (b) 1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノヒドロポリシロキサン、及び

(c) けい素原子に結合したアルケニル基とけい素原子に結合した水素原子との付加反応に対する触媒を含み、しかも(a)成分中のけい素に結合したアルケニル基に対する(b)成分中のけい素に結合した水素原子の比率が、少なくとも0.5であることを特徴とする硬化性シリコン組成物。

10

2 特許請求の範囲第1項記載の組成物であつて、前記(a)成分が；式(5)

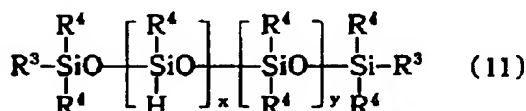
15



(ここで、R<sup>1</sup>はアルケニル基、R<sup>2</sup>は同一でも異なつてもよくC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基又はフェニル基、Rfは前記式(1)~(4)で表わされる含フッ素置

換基から選ばれる少なくとも1種、そしてx、y及びzは、それぞれx ≥ 0、y ≥ 1、z ≥ 0の整数である。)で表わされる組成物。

3 特許請求の範囲第1項記載の組成物であつて、前記(b)成分が、



〔ここで、 $R^1$ は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基又はフェニル基であり、 $R^4$ は同一でも異なつてもよく、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、フェニル基、又は前記式(1)～(4)の含フッ素置換基及び次式(12)



〔ここで、 $R^5$ は $C_1 \sim C_6$ のパーフルオロアルキル基である〕で表わされる含フッ素置換基から選ばれる少なくとも1種であり、 $x$ は1以上、 $y$ は0以上の整数である。ただし、 $x$ は分子中にケイ素に結合した水素原子が3以上となる数である。〕で表わされる組成物。

#### 発明の詳細な説明

##### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、硬化性シリコン組成物に関し、特に、含フッ素置換基を有し、表面エネルギーの小さい被膜を形成するのに有用である硬化性シリコン組成物に関する。

##### 〔従来の技術〕

例えば硬化性シリコンの用途として、感圧粘着剤用の離型剤がある。感圧粘着剤の使用形態としてはロール状の粘着テープとシート状の粘着ラベルがある。粘着テープは使用時に巻戻す必要があり、この作業が円滑に行なわれ、かつ粘着剤が必ずテープの一方の面に残る様にテープの裏面に離型性のコーティングが施されている。又、粘着ラベルは使用時に支持体より円滑に剥離し、かつ支持体に粘着剤が残存しないように支持体表面に離型性のコーティングが施されている。このような離型性のコーティングはテープの裏面あるいは支持体には、強く固着しかつ粘着剤に転写しないよう十分な凝集性を有する必要がある。このような離型性の高い硬化性シリコンとして、式 $C_mF_{2m+1}CH_2CH_2-$  ( $n$ は1以上の整数)で表わされる含フッ素置換基を含有するオルガノポリシロキサンを主成分とするものが知られている。

##### 〔発明が解決しようとする問題点〕

近年、ジメチルポリシロキサンを主成分とした粘着剤が、その耐熱性、耐塞性、耐薬品性、電気

絶縁性の故に広範囲の用途に用いられている。又、無毒性である為、医療用の分野にも用いられている。

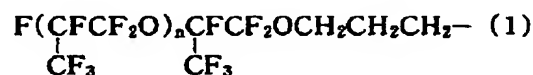
しかしながら、この粘着剤は非常に粘着力が強い為、従来の硬化性シリコンからなる離型剤では付与される離型性が不十分であり、特に、ジメチルポリシロキサンを主成分とする粘着剤を用いたテープあるいはラベルを長期間保存するとテープの裏面または支持体から剥離する際の剥離力が著しく増大し、剥離時に粘着剤層、離型剤層の破壊を起こし、粘着テープ(又はラベル)としての用をなさなくなる。前記の含フッ素置換基を有するオルガノポリシロキサンを主成分とするシリコンからなる離型剤でも、この点において離型性が満足できるものではない。

そこで本発明の目的は、表面エネルギーが著しく小さいために、離型性及びその耐久性に優れた被膜を形成することができる硬化性シリコン組成物を提供することにある。

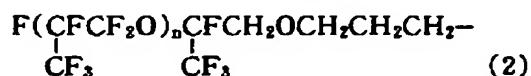
##### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、このような組成物として、

- (a) 1分子中にけい素に結合したアルケニル基を少なくとも2個有し、かつ、1分子中に次式(1)～(4)



(ここで、 $n=1 \sim 5$ の整数)



(ここで、 $n=1 \sim 5$ の整数)



(ここで、 $m=3 \sim 10$ の整数)



(ここで、 $m=3 \sim 10$ の整数)

より選ばれたけい素に結合した含フッ素置換基を少なくとも1個含有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、

- (b) 1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノヒドロポリシロキサン、及び

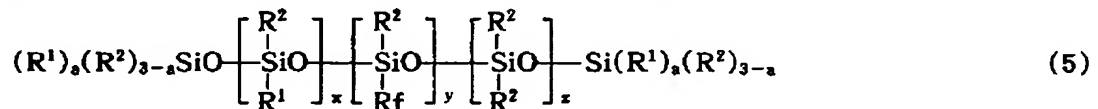
- (c) けい素原子に結合したアルケニル基とけい素

5

6

原子に結合した水素原子との付加反応に対する触媒を含み、しかも(a)成分中のけい素に結合したアルケニル基に対する(b)成分中のけい素に結合した水素原子の比率が、少なくとも0.5であることを特徴とする硬化性シリコン組成物を提供するものである。

\* 本発明の組成物に用いられる(a)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンにおいて、アルケニル基は実用上からビニル基又はアリル基が好ましく、1分子中に少なくとも2個必要である。このオルガノポリシロキサンは直線状のものが好ましく、例えば、次式(5)

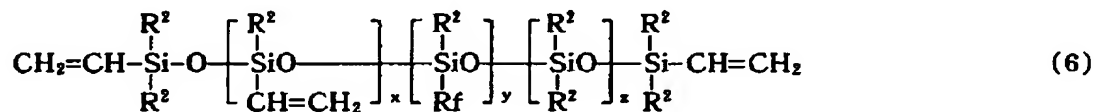


〔ここで、 $R^1$ はビニル、アリル等のアルケニル基であり、 $R^2$ は同一でも異なつてもよく、メチル、エチル、プロピル、ブチル等の $C_1 \sim C_4$ のアルキル基又はフェニル基である。 $R_f$ は、前記式(1)~(4)で表わされる含フッ素置換基から選ばれる少なくとも1種である。 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、それぞれ

それぞれ $x \geq 0$ 、 $y \geq 1$ 、 $z \geq 0$ の整数である。〕

上記において、含フッ素置換基の量は、けい素原子に結合した全有機基の3モル%以上とするのが好ましい。これ以下では離型性が悪くなる。

式(5)のオルガノポリシロキサンの中でも実用性の高い例の1つは、式(6)



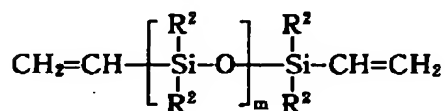
〔ここで、 $R^2$ 、 $R_f$ と $x$ 、 $y$ 及び $z$ は前記式(5)のとおりである。〕

で示される末端ビニル基停止オルガノポリシロキサンである。

上記の式(6)で表わされるオルガノポリシロキサンは、例えば、式(7)

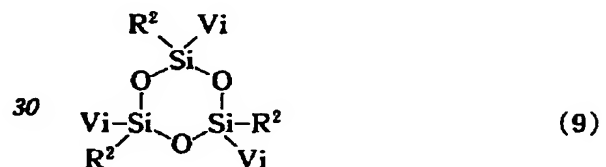
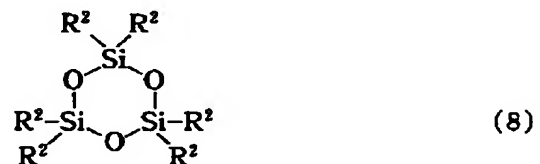


〔ここで、 $R^2$ 、 $R_f$ は前記式(5)のとおりである。〕で表わされる含フッ素置換基を有するオルガノシクロトリシロキサン及び式：



〔ここで、 $R^2$ は前記式(5)のとおりで、 $m$ は1以上の整数である〕

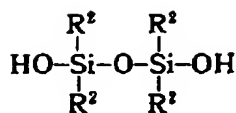
で表わされる末端ビニル基停止オルガノシクロキサンを、必要に応じて適宜加えられる式(8)及び/又は式(9)



〔ここで、 $R^2$ は前記のとおりで、 $Vi$ はビニル基を示す〕

で表わされるオルガノシクロトリシロキサンとともに、それぞれ目的に応じた適宜の割合で、酸またはアルカリを触媒として用いる公知の平衡化反応によつて重合させることにより製造することができる。

上に例示の製法で使用する式(7)で表わされる含フッ素置換基を有するオルガノシクロテトラシロキサンは、例えば、式



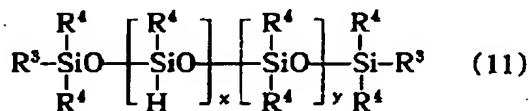
〔ここで、 $\text{R}^2$ は前記式(5)のとおりである。〕で表わされるシジロキサシジオールと式(10)：



〔ここで、 $\text{R}$ 及び $\text{Rf}$ は前記式(5)のとおりである。〕で表わされるジクロロシランを、トリエチルアミン等の第3級アミンの存在下で反応させることにより合成することができ、詳しくは昭和62年9月11日付の出願に係る「有機けい素化合物」と題する本願出願人による特許出願（出願人、信越化学工業㈱）に開示されている。

(b)成分のオルガノヒドロポリシロキサンは、前記式(1)～(4)から選ばれるけい素原子に結合した含フッ素置換基を有することが好ましく、特に、その量は(a)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとの相溶性及び難型性の面から、けい素に結合した全有機基の3モル%以上であることが好ましい。これ以外の置換基は、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素原子数1～8のアルキル基又はフェニル基である。この種のポリシロキサンとしては、 $\text{R}^2\text{HSiO}$ 単位、 $\text{HSiO}_{1.5}$ 単位、 $(\text{R}^2)_2\text{SiO}$ 単位、 $\text{R}^2\text{SiO}_{1.5}$ 単位、 $(\text{R}^2)_2\text{HSiO}_{0.5}$ 単位、 $(\text{R}^2)_2\text{SiO}_{0.5}$ 単位、 $\text{R}^2\text{RfSiO}$ 単位、 $\text{RfSiO}_{1.5}$ 単位（ここで $\text{R}^2$ は前記式(5)のとおりである）からなるポリマーが例示されるが、これは直鎖状、分枝状、環状のいずれであつてもよい。

(b)成分は、実用上からは、例えば、次式(11)：



〔ここで、 $\text{R}^3$ は水素原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキル基又はフェニル基であり、 $\text{R}^4$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキル基、フェニル基、又は前記式(1)～(4)の含フッ素置換基及び次式(12)



（ここで、 $\text{R}^5$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のパーフルオロアルキル基である）で表わされる含フッ素置換基から選ば

れる少なくとも1種であり、 $x$ は1以上、 $y$ は0以上の整数であるただし、 $x$ は分子中にケイ素に結合した水素原子が3以上となる数である。〕で表わされる直鎖状が好ましい。

式(11)で示されるように、(b)成分のオルガノポリシロキサンは式(1)～(4)又は式(11)の含フッ素置換基を必ずしも有する必要はない。しかし、例えば、式(11)における $\text{R}^4$ がすべてアルキル基又はフェニル基であると、(b)成分のオルガノヒドロポリシロキサンは(a)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとの相溶性が低下し、組成物を塗布したときに塗りムラが生じることがある。したがって、 $\text{R}^4$ の少なくとも1部は含フッ素置換基であることが好ましく、特に、式(1)～(4)で表わされる含フッ素置換基であることが好ましい。

例えば、式(11)のオルガノヒドロポリシロキサンも、対応する線状シロキサン及び環状シロキサンを用いて平衡化反応による公知の手法で製造することができる。式(1)～(4)の含フッ素置換基は、前記の式(7)で表わされるオルガノシクロトリシロキサンを使用することで導入できる。

(c)成分の付加反応触媒は、(a)成分と(b)成分を付加反応させるための触媒であり、この種の反応触媒として公知のものでよく、白金、ロジウムおよびイリジウムのような金属及びそれらの化合物がよく知られている。好適な触媒は白金系触媒であり、塩化白金酸、塩化白金酸と各種オレフィン、ビニルシロキサンとの錯塩、白金黒、各種担体に白金を担持させたものが例示される。

なおこの(c)成分の添加量は、この種の付加反応を利用する硬化性シリコン組成物に通常用いられる量、すなわち(a)成分および(b)成分の合計重量に対し白金量として1～1000ppmの範囲とすればよい。

(a)成分及び(b)成分は、組成物中で、(a)成分中のけい素に結合したアルケニル基1個に対して(b)成分中のけい素に結合した水素原子が少なくとも0.5個となる相対割合で使用される。好ましくは、(a)成分中のけい素に結合したアルケニル基対(b)成分中のけい素に結合した水素原子の比率は1：0.5～1：10、より好ましくは、1：1～1：5である。

本発明の組成物は、上記した(a)、(b)および(c)の

各成分の所定量を配合することによつて得られるが、(c)成分触媒の活性を抑制する目的で各種有機窒素化合物、有機りん化合物、アセチレン系化合物、オキシム化合物、有機クロロ化合物などの活性抑制剤を必要に応じて添加してもよい。また、この組成物は、使用状況に応じて、クロロフルオロカーボン、メタキシレンヘキサフロリド、メチルケトン等の適宜の有機溶剤で希釈してもよい。さらに、本発明の組成物は、必要に応じて染料、顔料および補強充てん剤などを含有してもよい。

このようにして得られた本発明の組成物の塗布は、対象基材、塗布量等に応じてロールコーター、スプレー、デイツピング等の公知の技術で行なえばよい。

また、本発明の組成物は、素材に塗布後、室温硬化、加熱硬化、紫外線硬化等の公知の技術で、好ましくは、例えば、100℃、30秒以上の加熱硬化により硬化し、低表面エネルギーの被膜を形成できる。

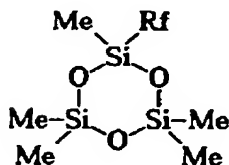
#### 〔実施例〕

次に、本発明を実施例及び比較例により詳しく説明する。

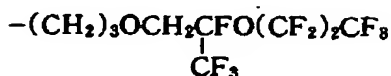
#### 合成例 1

ビニル基含有オルガノポリシロキサン (V-1) の合成

式:



(ここで、Rf:



で表わされる含フッ素置換基を有するシクロトリシロキサン、及び 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサンを、モル比 120:1 で混合し攪拌しつつ、この混合物 100 重量部に  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  0.2 重量部を添加し、室温で 10 時間反応 (平衡化) させた。その後、28%  $\text{NH}_3$  水 0.2 重量部を添加して室温で 1 時間攪拌し、生成する塩を濾紙で濾過し、150℃、5 mmHg で 1 時間スト

リップすると第 2 表に示す組成のビニル基含有オルガノシクロキサン V-1 が得られた。

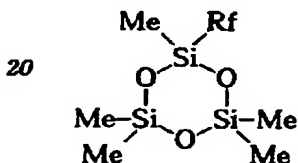
ビニル基含有オルガノポリシロキサン (V-2 ~ V-16) の合成

5 目的とするオルガノポリシロキサンの含フッ素置換基 (Rf) に応じたオルガノトリシロキサンを用い、また分子構成に応じて、シクロジメチルトリシロキサン、シクロメチルビニルトリシロキサン及びシクロジフェニルトリシロキサンの 1 種  
10 または 2 種以上を所要の割合で用いた以外は、合成例 1 と同様にして第 1 表及び第 2 表に示されるビニル基含有オルガノポリシロキサンを合成した。

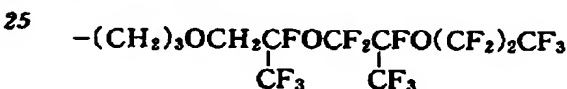
#### 合成例 2

15 オルガノヒドロポリシロキサン (H-1) の合成

式:



(ここで、Rf:



) で表わされるシクロトリシロキサン、メチルハイドロジェンシクロテトラシロキサン及び末端停止剤としてのヘキサメチルジシロキサンを、モル比 25:6.25:1 で混合した後は、合成例 1 の方法に準じて、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  を添加して平衡化し、 $\text{NH}_3$  水で中和し、濾過、ストリップを行なつて、  
30 第 3 表に示す構成のオルガノヒドロシロキサン H-1 が得られた。

オルガノヒドロポリシロキサン (H-2 ~ H-4 及び H-6) の合成

目的とする分子構成に応じて、環状オリゴマーを選び、また必要に応じて末端停止剤として、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジヒドロシロキサンを使用した以外は合成例 2 と同様にして、第 1 表及び第 3 表に示すオルガノヒドロシロキサン H-2 ~ H-4 及び H-6 を合成した。

オルガノヒドロシクロトリシロキサン (H-

## 11

## 5) の合成

メチルヒドロシクロテトラシロキサン  
4 モルと式



1 モルを混合し、この合計重量に白金分が50ppm  
となるように白金錯体を添加し、80℃で3時間反  
応させた。得られた反応生成物を減圧蒸留するこ  
とにより、オルガノヒドロシクロトリシロキサン 10  
H-5 が107℃/3 mmHgの留分として得られた。  
実施例1~17、比較例1~4

第1表に示した含フッ素置換基を有するビニル  
基含有ポリシロキサン (第2表参照) とオルガノ  
ヒドロポリシロキサン (第3表参照) を所定の≡ 15  
SiH基/≡SiCH=CH<sub>2</sub>基の比 (第4表参照) に  
なる様に混合した組成物5部をフレオンTF95部  
で希釈し、これに塩化白金酸とビニルシロキサン  
との錯塩 (白金濃度2%) 0.05部を添加して処理  
液を調製した。 20

これらの実施例及び比較例は、それぞれ次の特  
徴をもつ処理液 (組成物) である。

実施例1~7……ビニル基含有シロキサンの含フ  
ッ素置換基を変化させた例

実施例8~9……ビニル基含有シロキサンの重合 25  
度を変えた例

実施例10……側鎖にビニル基を持つビニル基含有  
シロキサンの例

実施例11……フェニル基を含有するビニル基含有  
シロキサンの例 30

実施例12……含フッ素置換基による変性率の低い  
例

実施例13~14……オルガノヒドロポリシロキサン  
の含フッ素置換基を変化させた例

実施例15……環状のオルガノヒドロポリシロキサ 35  
ンの例

実施例16~17……≡SiH基/≡SiCH=CH<sub>2</sub>基比  
の異なる例

比較例1~3……含フッ素置換基として、C<sub>n</sub>  
F<sub>2n+1</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-基を含む例 40

比較例4……≡SiH基/≡SiCH=CH<sub>2</sub>基比の  
かなり小さい例

比較例5……含フッ素置換基を含まない例  
つぎにこれらの処理液をポリエチレンラミネー

## 12

ト紙に下記の方法で塗工し硬化被膜を形成させ  
た。得られたそれぞれの被膜について下記の評価  
方法により25℃及び70℃でエージング後の剥離力  
及び支持体の接着力を測定した。結果を第4表に  
5 示す。

## (1) 塗工方法

組成物をフレオンTF (三井デュボンフロケ  
ミカル社製) で濃度5%に希釈し、ポリエチレ  
ンラミネート紙にバーコーターNo.14で塗布す  
る。塗布した紙を熱風循環式乾燥器で150℃、  
60秒加熱して硬化被膜を形成させる。

## (2) 評価方法

○硬化被膜面にシリコン系粘着テープ、ニ  
トフロンNo.903 UL (日東電気工業社製、19mm  
巾) を貼り合わせ、20g/cm<sup>2</sup>の荷重下に25℃  
及び70℃でそれぞれ24時間エージングさせ  
る。

○剥離力測定……25℃及び70℃でエージングし  
た貼り合わせ紙を引張り試験機を用いて180°  
の角度で剥離速度30cm/分で引張り、剥離に  
要する力 (g) を測定する。

○接着力測定……硬化被膜面から剥離した粘着  
テープをステンレス板に貼りつけ、ついでこ  
のテープを180°の角度で剥離速度30cm/分で  
引張り、剥離に要する力 (g) を測定する。

○比較のために、ブランクとして、テフロン板  
に前記粘着テープを貼り、上記と同様にして  
剥離力及び接着力の測定を行なう。

第4表から明らかなように、実施例1~17のい  
ずれも実用上十分に低い剥離力であり、また接着  
力もブランク (テフロン板の例) と同レベルであ  
り、接着剤への移行の無いことがわかる。一方、  
比較例4は、硬化被膜が得られず、比較例1、  
2、3、5は硬化被膜の剥離力が大き過ぎ実用に  
ならないことがわかる。

第1表 含フッ素置換基

| 記号 | 構造  |
|----|---|
| A  | $\begin{array}{c} \text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \text{CF}_3 \end{array}$   |
| B  | $\begin{array}{c} \text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCFCF}_2\text{OCFCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \quad \quad \quad \text{CF}_3 \quad \quad \quad \text{CF}_3 \end{array}$ |

13

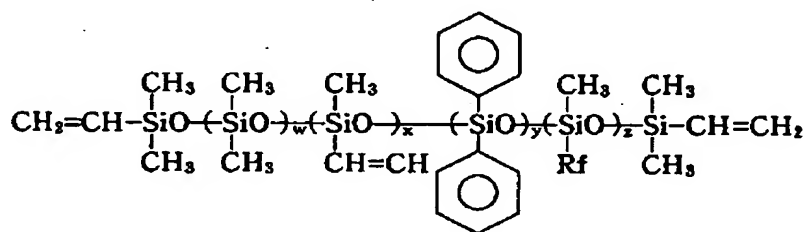
14

| 記号 | 構造  |
|----|---|
| C  | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_2\text{CFCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$<br><div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="text-align: center;"><math>\text{CF}_3</math></div> <div style="text-align: center;"><math>\text{CF}_3</math></div> </div> |
| D  | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$<br><div style="display: flex; justify-content: space-around; width: 100%;"> <div style="text-align: center;"><math>\text{CF}_3</math></div> <div style="text-align: center;"><math>\text{CF}_3</math></div> </div>                    |
| E  | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$   |

5

| 記号 | 構造  |
|----|---|
| F  | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| G  | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| H  | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$                                   |
| I  | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$  |

第 2 表 ビニル基含有ポリシロキサン



ここで、Rf、w、x、y及びzは次の通である。

| No.  | Rf基 | w   | x  | y  | z   |
|------|-----|-----|----|----|-----|
| V-1  | A   | 240 | 0  | 0  | 120 |
| V-2  | B   | //  | // | // | //  |
| V-3  | C   | //  | // | // | //  |
| V-4  | D   | //  | // | // | //  |
| V-5  | E   | //  | // | // | //  |
| V-6  | F   | //  | // | // | //  |
| V-7  | G   | //  | // | // | //  |
| V-8  | H   | //  | // | // | //  |
| V-9  | I   | //  | // | // | //  |
| V-10 | //  | 0   | // | // | 360 |
| V-11 | B   | 40  | // | // | 20  |
| V-12 | //  | 660 | // | // | 340 |
| V-13 | //  | 238 | 2  | // | 120 |
| V-14 | //  | 200 | 0  | 40 | 60  |
| V-15 | C   | 324 | // | 0  | 36  |
| V-16 | -   | 300 | // | 0  | 0   |

15

16

第 3 表 オルガノヒドロポリシロキサン

| №   | Rf基 | 構 造   |
|-----|-----|---|
| H-1 | B   | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \quad   \\  (\text{CH}_3)_3\text{SiO}-(\text{SiO})_2-(\text{SiO})_2-(\text{SiO})_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\    \quad   \quad   \\  \text{H} \quad \text{Rf} \quad \text{CH}_3  \end{array}  $   |
| H-2 | G   | //  |
| H-3 | I   | //  |
| H-4 | B   | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \quad   \quad   \quad   \\  \text{H}-\text{SiO}-(\text{SiO})_2-(\text{SiO})_2-(\text{SiO})_3-\text{Si}-\text{H} \\    \quad   \quad   \quad   \quad   \\  \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{Rf} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3  \end{array}  $ |
| H-5 | B   | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\    \quad   \\  (\text{SiO})_3-\text{SiO}- \\    \quad   \\  \text{H} \quad \text{Rf}  \end{array}  $  |
| H-6 | —   | $  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  (\text{CH}_3)_3\text{SiO}-(\text{SiO})_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\    \\  \text{H}  \end{array}  $   |

第 4 表

|       | 処理液組成              |                    |       | 特性  |     |     |     |
|-------|--------------------|--------------------|-------|-----|-----|-----|-----|
|       | ビニルオルガノ<br>ポリシロキサン | オルガノヒドロ<br>ポリシロキサン | H/Vi比 | 25℃ |     | 70℃ |     |
|       |                    |                    |       | 剥離力 | 接着力 | 剥離力 | 接着力 |
| 実施例 1 | V-1                | H-1                | 2.0   | 4   | 610 | 10  | 595 |
| // 2  | V-2                | //                 | //    | 3   | 608 | 6   | 612 |
| // 3  | V-3                | //                 | //    | 3   | 620 | 4   | 603 |
| // 4  | V-4                | //                 | //    | 3   | 595 | 6   | 605 |
| // 5  | V-5                | //                 | //    | 8   | 605 | 21  | 598 |
| // 6  | V-6                | //                 | //    | 7   | 612 | 18  | 603 |
| // 7  | V-7                | //                 | //    | 7   | 592 | 15  | 615 |
| // 8  | V-11               | //                 | //    | 4   | 605 | 8   | 608 |
| // 9  | V-12               | //                 | //    | 3   | 608 | 7   | 595 |
| // 10 | V-13               | //                 | //    | 3   | 598 | 7   | 605 |
| // 11 | V-14               | //                 | //    | 15  | 603 | 32  | 608 |
| // 12 | V-15               | //                 | //    | 7   | 615 | 14  | 607 |
| // 13 | V-2                | H-2                | //    | 3   | 610 | 6   | 613 |
| // 14 | //                 | H-4                | //    | 3   | 602 | 7   | 597 |
| // 15 | //                 | H-5                | //    | 9   | 598 | 12  | 602 |
| // 16 | //                 | H-1                | 1.0   | 3   | 590 | 6   | 585 |



17

18

|       | 処理液組成              |                    |       | 特性  |     |      |     |
|-------|--------------------|--------------------|-------|-----|-----|------|-----|
|       | ビニルオルガノ<br>ポリシロキサン | オルガノヒドロ<br>ポリシロキサン | H/Vi比 | 25℃ |     | 70℃  |     |
|       |                    |                    |       | 剥離力 | 接着力 | 剥離力  | 接着力 |
| // 17 | V-2                | H-1                | 1.5   | 3   | 603 | 5    | 610 |
| 比較例 1 | V-8                | H-3                | 2.0   | 173 | 603 | 298  | 598 |
| // 2  | V-9                | //                 | //    | 325 | 620 | 410  | 612 |
| // 3  | V-10               | //                 | //    | 390 | 612 | 450  | 608 |
| // 4  | V-1                | H-1                | 0.4   | 未硬化 |     |      |     |
| // 5  | V-16               | H-6                | 2.0   |     |     |      |     |
| ブランク  | テフロン板              |                    |       | 440 | 621 | 1050 | 611 |
|       |                    |                    |       | 345 | 618 | 400  | 610 |

単位 g/19mm

## 〔発明の効果〕

本発明による組成物は、紙、フィルム、金属、ガラス等、種々の基材に強固に接着し、かつ十分に硬化して表面エネルギーの低い被膜を形成する。該被膜は、離型性、撥水性、撥油性に優れている。

得られる被膜は粘着力の強い粘着剤、例えばジメチルポリシロキサン系の粘着剤に対して実用上十分に低い剥離力を示し、この低剥離力は経時的にも安定したものである。しかも粘着剤への移行

15 も無いため、粘着テープやラベル用のすぐれた離型剤として有用である。該組成物は、低表面エネルギー被膜を形成するため、離型剤としてその他、例えば各種のゴム、プラスチックの金型離型剤；落書き防止、貼紙防止、着水防止塗料等の用途に、また、例えば、レインコート、テント、カーベット等の繊維用撥水剤；外壁材、風呂用壁材等の建材用防水；撥水剤；プリント基板、電子部品等の防湿コート剤等の用途に有用である。

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条及び第17条の3第1項の規定による補正

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年（1998）1月14日

【公告番号】特公平4-76391

【公告日】平成4年（1992）12月3日

【年通号数】特許公報4-1910

【出願番号】特願昭62-230750

【特許番号】2127215

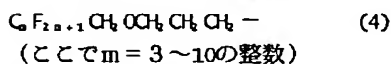
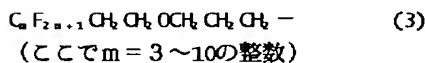
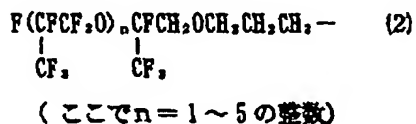
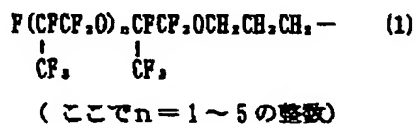
【国際特許分類第6版】

CO8L 83/08 LRN 7729-4J

83/05

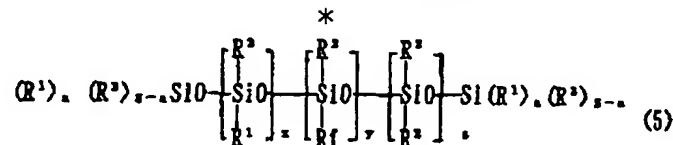
【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 (a) 1分子中にけい素に結合したアルケニル基を少なくとも2個有し、かつ、1分子中に次式(1)～(4)



より選ばれたけい素に結合した含フッ素置換基を少なくとも1個含有するアルケニル含有オルガノポリシロキサン、

(b) 下記式(11)



〔ここで、R<sup>1</sup>はアルケニル基、R<sup>2</sup>は同一でも異なってもよく、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基またはフェニル基、R<sup>3</sup>は前記(1)～(4)で表される含フッ素置換基から選ばれる少なくとも一種、そしてx、y及びzは、それぞれx≥0、y≥1、z≥0の整数である。〕で表される組成物。〕と補正する。

2 第4欄41～43行「(b)……及び」を「(b) 下記式(11)

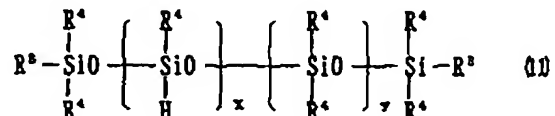


〔ここで、R<sup>3</sup>は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基またはフェニル基であり、R<sup>4</sup>は同一でも異なってもよく、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、フェニル基及び前記式(1)～(4)の含フッ素置換基から選ばれる少なくとも1種であり（但し、R<sup>4</sup>の少なくとも1個は含フッ素置換基とする）、xは1以上、yは0以上の整数である。〕

で表される1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノヒドロポリシロキサン、及び

(c) けい素原子に結合したアルケニル基とけい素原子に結合した水素原子との付加反応に対する触媒を含み、しかも(a)成分中のけい素に結合したアルケニル基に対する(b)成分中のけい素に結合した水素原子の比率が、少なくとも0.5であることを特徴とする硬化性シリコン組成物。

2 特許請求の範囲第1項記載の組成物であって、前記(a)成分が、式(5)：



〔ここで、R<sup>3</sup>は水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基またはフェニル基であり、R<sup>4</sup>は同一でも異なってもよく、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基、フェニル基及び前記式(1)～(4)の含フッ素置換基から選ばれる少なくとも1種であり（但し、R<sup>4</sup>の少なくとも1個は含フッ素置換基とする）、xは1以

上、yは0以上の整数である。]

で表される1分子中にけい素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノヒドロポリシロキサン、及び」と補正する。

3 第7欄17行～第8欄22行「(b)成分……導入できる。」を「(b)成分のオルガノヒドロポリシロキサンは、前記式(11)で表される直鎖状のものであり、特に基R'の内の少なくとも1個は、前記式(1)～(4)で表される含フッ素置換基であることが必要である。例えば、全てのR'がアルキル基又はフェニル基であると、(b)成分のオルガノヒドロポリシロキサンと(a)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンの相溶性が低下し、組成物を塗布したときに塗リムラが生じることがある。かかる含フッ素置換基の量は、(a)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとの相溶性及び離型性の面から、けい素に結合した全有機基の3モル%以上であることが好ましい。

またR'は、その内の少なくとも1個が前記含フッ素置換基であることを条件として、メチル基、エチル基、プロピル基等のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基またはフェニル基であってよい。さらに前記式(11)中のR'は、水素原子、上記と同様のC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基またはフェニル基である。か\*

\* かるオルガノヒドロポリシロキサンは、線状シロキサンまたは環状シロキサンを用いて平衡化反応による公知の手法により製造することができる。なお、式(1)～(4)の含フッ素置換基は、前記の式(7)で表されるオルガノシクロトリシロキサンを使用することで導入することができる。」と補正する。

4 第10欄36～37行「オルガノヒドロ……の合成」を「オルガノヒドロポリシロキサン(H-2～H-5)の合成」と補正する。

5 第10欄43行「H-2……H6」を「H-2～H-5を合成した。」と補正する。

6 第10欄44行～第11欄11行「オルガノヒドロ……得られた。」を削除する。

7 第11欄12行「実施例1～17、比較例1～4」を「実施例1～16、比較例1～5」と補正する。

8 第11欄35～38行「実施例15……異なる例」を「実施例15～16…≡SiH基/≡SiCH=CH<sub>2</sub>基比の異なる例」と補正する。

9 第12欄29行「実施例1～17」を「実施例1～16」と補正する。

10 第8頁「第3表」を「

| No. | R'基 | 構 造   |
|-----|-----|---|
| H-1 | B   | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ (\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{SiO}-\text{SiO}-\text{SiO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{R}' \quad \text{CH}_3 \end{array}$   |
| H-2 | G   | //  |
| H-3 | I   | //  |
| H-4 | B   | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{H}-\text{SiO}-\text{SiO}-\text{SiO}-\text{SiO}-\text{Si}-\text{H} \\   \quad   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{R}' \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ |
| H-5 | -   | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{SiO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\   \\ \text{H} \end{array}$   |

」と補正する。

11 第8頁～第9頁を「

第4表

|      | 処 理 液 組 成          |                    |       |  | 特 性 |     |     |     |
|------|--------------------|--------------------|-------|--|-----|-----|-----|-----|
|      | ビニルオルガノ<br>ポリシロキサン | オルガノヒドロ<br>ポリシロキサン | H/Vi比 |  | 25℃ |     | 70℃ |     |
|      |                    |                    |       |  | 剥離力 | 接着力 | 剥離力 | 接着力 |
| 実施例1 | V-1                | H-1                | 1.0   |  | 4   | 610 | 10  | 595 |
| "    | V-2                | "                  | "     |  | 3   | 608 | 6   | 612 |
| "    | V-3                | "                  | "     |  | 3   | 620 | 4   | 603 |
| "    | V-4                | "                  | "     |  | 3   | 595 | 6   | 605 |
| "    | V-5                | "                  | "     |  | 8   | 605 | 21  | 598 |
| "    | V-6                | "                  | "     |  | 7   | 612 | 12  | 603 |
| "    | V-7                | "                  | "     |  | 7   | 593 | 15  | 615 |
| "    | V-11               | "                  | "     |  | 4   | 605 | 8   | 608 |
| "    | V-12               | "                  | "     |  | 3   | 608 | 7   | 595 |
| "    | V-13               | "                  | "     |  | 3   | 598 | 7   | 605 |
| "    | V-14               | "                  | "     |  | 15  | 603 | 32  | 608 |
| "    | V-15               | "                  | "     |  | 7   | 615 | 14  | 607 |
| "    | V-2                | H-2                | "     |  | 3   | 610 | 6   | 613 |
| "    | "                  | H-4                | "     |  | 3   | 602 | 7   | 597 |

第4表(つづき)

|       | 処理液組成              |                    |       | 特 性 |     |      |     |
|-------|--------------------|--------------------|-------|-----|-----|------|-----|
|       | ビニルオルガノ<br>ポリシロキサン | オルガノヒドロ<br>ポリシロキサン | H/Vi比 | 25℃ |     | 70℃  |     |
|       |                    |                    |       | 剥離力 | 接着力 | 剥離力  | 接着力 |
| 実施例15 | V-2                | H-1                | 1.0   | 3   | 590 | 6    | 585 |
| “ 16  | “                  | “                  | 1.5   | 3   | 503 | 5    | 610 |
| 比較例1  | V-8                | H-3                | 2.0   | 173 | 503 | 298  | 598 |
| “ 2   | V-9                | “                  | “     | 325 | 620 | 410  | 612 |
| “ 3   | V-10               | “                  | “     | 390 | 612 | 450  | 608 |
| “ 4   | V-1                | H-1                | 0.4   | 未硬化 |     |      |     |
| “ 5   | V-16               | H-5                | 2.0   | 440 | 521 | 1050 | 611 |
| ブランク  |                    | テフロン板              |       | 345 | 616 | 400  | 610 |

」と補正する。